



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 06299358

(43)Date of publication of application: 25.10.1994

(51)Int.Cl.

C23C 16/50
H01L 21/205

(21)Application number: 05104907

(71)Applicant:

NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing: 08.04.1993

(72)Inventor:

WATANABE HISASHI

(54) FILM FORMATION BY PLASMA CVD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for forming a film by plasma CVD at high film forming speed with the low temperature of a substrate by which the plasma CVD is characterized being maintained.

CONSTITUTION: Feed gas is mixed with inert gas and the mixture is fed, and low temperature plasma is generated on condition that the formulas, $10.2 \cdot P_t \cdot 100$ and $1 \cdot A < 100 \times (1 - 10/P_t)$, are met, where P_t (Torr) is total pressure and $A(\%)$ is the mixing ratio of inert gas, to form a film. This causes plasma to be generated under higher pressure than that of plasma CVD which has been performed before with feed gas only, allowing a film to be formed at high speed. Besides, since the feed gas is activated by plasma, the film is formed at lower temperature than that of hot CVD.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

$$10.2 = P_{total} = 100 \text{ torr}$$

$$A = 100 \times \frac{10}{P_t} = 100 \times \frac{10}{100} = 10$$

$$100 \left(1 - \frac{10}{P_t} \right) =$$

Col 1 - mentions
RF but
gives no
frequency

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998 Japanese Patent Office

[MENU](#)

[SEARCH](#)

[INDEX](#)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-299358

(43)公開日 平成6年(1994)10月25日

(51)Int.Cl.⁵

C 2 3 C 16/50

H 0 1 L 21/205

識別記号

庁内整理番号

8116-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-104907

(22)出願日 平成5年(1993)4月8日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 渡邊 久

川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

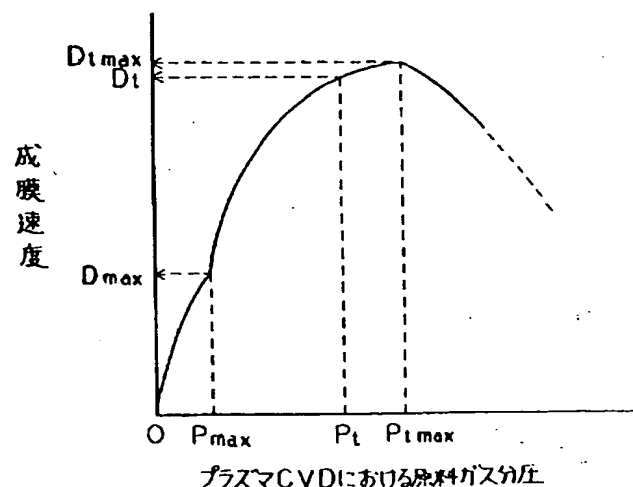
(74)代理人 弁理士 井上 雅生

(54)【発明の名称】 プラズマCVDによる成膜方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、プラズマCVDの特徴である低基板温度を維持したまま、高成膜速度のプラズマCVDによる成膜方法を提供する。

【構成】 不活性ガスを原料ガスと混合して供給し、全圧 P_t (torr)と不活性ガス混合割合 A (%)が $10.2 \leq P_t \leq 100$ かつ、 $1 \leq A < 100 \times (1 - 10/P_t)$ の条件で低温プラズマを発生させて成膜することにより、従来原料ガスのみで行っていたプラズマCVDの圧力よりも高圧力でプラズマを発生でき、高速成膜できる。しかも原料ガスはプラズマで活性化されているので成膜は熱CVDよりも低温でできる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 不活性ガスを原料ガスと混合して供給し、全圧 P_t (torr) と不活性ガス混合割合 Λ (%) が

【数1】 $10.2 \leq P_t \leq 100$ ①

【数2】 $1 \leq \Lambda < 100 \times (1 - 10/P_t)$

の条件で低温プラズマを発生させて成膜することを特徴とするプラズマCVDによる成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はプラズマCVD (Chemical Vapour Deposition) による成膜方法に関する。

【0002】

【従来の技術】熱CVD法による成膜は一般に1000℃以上と高温であることが多く、基板に鉄系材料を用いると成膜後熱処理の必要があり、変寸等の問題が起き、材料が制約を受けてきた。

【0003】また炭素材料被覆用SiCコーティングは従来熱CVDで1200℃以上の高温で得られてきたが、高温での成膜による熱膨張率差のため被膜内にクラックがはいり、被覆の効果が十分得られなかった。

【0004】そこでプラズマを用いて原料ガスを活性化し、基板温度を下げるのが試みられている。

【0005】たとえば電子情報通信学会技術研究報告 (Vol. 91 No. 253 (1991) p. 59~62) ではプラズマCVD法で CH_4/SiH_4 比を8.0, RFパワー60W, 圧力0.35torrのもとで基板温度800℃で結晶SiC薄膜を得ている。

【0006】このようにプラズマCVD法の特徴の第一は熱CVD法より低温で成膜できることである。

【0007】ところでプラズマCVD法はその成膜速度が $1\mu m/h$ 程度である。これは原料ガスのみを用いてプラズマを発生させるには 10^{-2} ~数torrまで減圧する必要があるためである。この理由を以下に説明する。

【0008】原料ガスは一般に分子であり、これを活性化してプラズマ状態にするには大きなエネルギーを必要とする。

【0009】このエネルギーはガス中に電界をかけて電子を加速させ、この電子が原料ガス分子と衝突することにより得られるが、圧力が高いと電子の平均自由行程が短く十分なエネルギーが得られないからである。

【0010】このためプラズマCVDでは 10^{-2} ~数torrまで減圧する必要があるが、このように原料ガス圧力が低いと大きな成膜速度が得られない。この根拠を以下に説明する。

【0011】熱CVDにおける原料ガス濃度と成膜速度の関係については化学工学 (第50巻 第9号 (1986) p. 631~638) に述べられている。

【0012】すなわち濃度の影響は反応機構に関わるので一概にはいえないとしながらも、成膜速度の濃度依存性をおよそ図1のようであるとしている。

【0013】すなわち、成膜速度は濃度の増加に伴って増大するが、ある濃度を境として減少しはじめる。

【0014】この原因としては原料ガス濃度が高すぎると気相で反応が起こり粉が発生するため、原料ガスが成膜に寄与しないことが考えられる。

【0015】このことに関し、本発明者は原料としてTiCl₄, N₂を用い、H₂をキャリアガスとして熱CVD法により1300K、一定ガス流量で圧力のみを10torr、100torr、160torrに変えてTiNを成膜したところ、成膜速度はそれぞれ4.5 $\mu m/h$, 12.4 $\mu m/h$, 4.5 $\mu m/h$ となり、原料ガス圧力の増大とともに成膜速度が上昇するが、ある値以上に原料ガス圧力を増大すると成膜速度が減少することを確認した。

【0016】熱CVDとプラズマCVDとは前者が原料ガスを熱分解させて膜形成させ、後者が原料ガスを電子衝突により解離させて膜形成させる点が本質的に異なるが、反応に関わる原料ガス分圧の成膜速度への影響の傾向は共通するので、原料ガス圧力の低い通常のプラズマCVDでは大きな成膜速度が得られないと考えられる。

【0017】ところで $1\mu m/h$ 程度の成膜速度は前出の文献のように半導体薄膜の場合は必要膜厚が $1\mu m$ 未満なので問題とはならないが、被覆用コーティング、たとえば先にあげた炭素材料被覆用コーティング、切削用工具、ミラー材用コーティング、モールド用コーティング等のように10~数百 μm の厚さの成膜には時間がかかりすぎ、製造上問題である。

【0018】実用上どの程度の成膜速度が必要かは膜種、販売価格等で左右される問題であるが、成膜時間は短いほど使用原材料を減少でき、生産性が向上する。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はプラズマCVDの特徴である低基板温度を維持したまま、高成膜速度のプラズマCVDによる成膜方法を提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明は上記問題点を解決するためなされたもので不活性ガスを原料ガスと混合して供給し、全圧 P_t (torr) と不活性ガス混合割合 Λ (%) が

【0021】

【数3】 $10.2 \leq P_t \leq 100$

【0022】

【数4】 $1 \leq \Lambda < 100 \times (1 - 10/P_t)$

【0023】の条件で低温プラズマを発生させて成膜することを特徴とするプラズマCVDによる成膜方法である。

【0024】前述したように通常原料ガスのみでプラズマを発生させる10⁻²〜数torrの圧力では、原料ガス圧力は最高成膜速度を得る圧力以下である。

【0025】この根拠は熱CVDでの知見から最高成膜速度を得る圧力は10torr以上だからである。

【0026】そこで上に述べたような割合で不活性ガスを混合すれば電離電圧は不活性ガス、ガス分子、金属蒸気分子の順に低くなるので、ガス分子が不活性ガスイオンと衝突すれば、電荷の交換が行われてガスイオンが得られる。このことを以下に説明する。

【0027】電子によって気体分子の受けるエネルギーは内部エネルギーとなり、分子内の電子は基底状態を保わず、高エネルギー準位に移る。

【0028】このような状態の分子を励起状態にあるという。電離はこの励起エネルギーが大となり、電子が分子外に飛び出すことである。

【0029】2種の気体AとBの混合の場合、Aの励起状態A^{*}でその励起電圧がBの電離電圧よりも高い場合

【0030】

【数5】 $A^* + B \rightarrow A + B^+ + e$

【0031】となり、Bがイオン化する。

【0032】このようにガス分子が励起されるためには不活性ガスは最低1%は必要である。

【0033】また上に示した不活性ガスの混合割合であると、原料ガス分圧は

【0034】

【数6】

$P_t \times (100 - A) / 100 > 10 \text{ (torr)}$

【0035】で10torrより大となり、原料ガスのみを用いたプラズマCVDの原料ガス分圧よりも大きくなる。このように、より原料ガス分圧の高い条件でプラズマCVDが実施できる。

【0036】しかも不活性ガスは準安定状態のエネルギーが小さいため、励起されやすい。このため、原料ガスの分解が促進され、成膜に寄与するイオン及びラジカルを増加させる。

【0037】したがって単に原料ガスだけのプラズマCVDで原料ガス分圧を増加させる以上の成膜速度増加の効果がある。

【0038】このようにしてプラズマCVDの特徴である低温の基板温度を維持したまま、高速成膜できるわけである。

【0039】本発明の概念を図2に示した。原料ガス圧力が0からP_{max}までは原料ガスのみでプラズマを発生させた場合で圧力増加とともに成膜速度が増大するが、最大D_{max}である。

【0040】一方本発明により不活性ガスを混合すると原料ガス分圧がP_tまで増大した条件でプラズマを発生でき、その結果成膜速度がD_tまで向上する。

【0041】ただし前述したように原料ガス分圧をある

値以上に増大すると成膜速度は低下する。したがって好ましくはP_{tmax}以下で成膜することが望ましい。

【0042】また不活性ガスを混合するため原料ガス分子と不活性ガス分子の衝突により、原料ガスだけの場合よりもより活性化される。そのため曲線の傾きも増加する。

【0043】ところで不活性ガスは原料ガスと別々に供給してもプラズマは発生するが、図3のように原料ガスと予め混合して供給するほうが、原料ガスが十分活性化されて効果的である。

【0044】次に全圧の限定理由について説明する。

【0045】全圧を10.2torr以上とした理由は全圧10.2torr未満では原料ガスのみで低温プラズマを発生できる可能性があり、たとえ原料ガスだけのプラズマ発生可能最大圧力が10.2torr未満のある値であるとしても、不活性ガス混合による成膜速度向上の効果は全圧10.2torr未満では小さいからである。

【0046】また全圧を100torr以下とした理由はプラズマ中の電子温度と中性種の温度の関係から求めた。

【0047】この関係を図4に示す。すなわち圧力が100torrより大きいと高温プラズマとなり、プラズマCVDの特徴のひとつである低基板温度が得られないからである。

【0048】

【作用】本発明の方法を用いれば、従来原料ガスのみで行っていたプラズマCVDの圧力よりも高圧力下でプラズマを発生でき、高速成膜ができる。

【0049】しかも原料ガスはプラズマで活性化されているので成膜は熱CVDよりも低温でできる。

【0050】

【実施例】

【0051】

【実施例1】本発明の方法でTiNを成膜する際、原料としてTiCl₄、N₂を用い、H₂をキャリアーガスとした。

【0052】ガス流量はTiCl₄キャリアー用にH₂を300ccm、N₂を300ccm、原料ガス希釈用にH₂を600ccmとした。ただしccmは25℃、1atmの状態での1分当たりのガス流量(cc)である。

【0053】基板は鉄板とし、基板温度550℃でArを30%混合し、90torrにしてプラズマを発生させ成膜すると、成膜速度は50μm/hであった。

【0054】

【比較例1】プラズマCVDで(実施例1)と同様の原料ガスおよびガス流量で原料ガスのみを用いてTiNを成膜した。550℃で5torrで成膜したところ成膜速度は7μm/hであった。

【0055】したがって本発明により成膜速度が $7\mu\text{m}/\text{h}$ から $50\mu\text{m}/\text{h}$ に向上した。

【0056】

【実施例2】本発明の方法で、SiCを成膜する際、原料として SiCl_4 、 CH_4 を用い、 H_2 をキャリアガスとした。

【0057】ガス流量は SiCl_4 キャリア用に H_2 を 200ccm 、 CH_4 を 100ccm 、原料ガス希釈用に H_2 を 600ccm とした。

【0058】基板は炭素材料とし、基板温度 800°C でArを40%混合し、 20torr にしてプラズマを発生させ成膜したところ、成膜速度は $15\mu\text{m}/\text{h}$ であった。

【0059】

【比較例2】プラズマCVDで(実施例2)と同様の原料ガスおよびガス流量で原料ガスのみを用いてSiCを成膜した。

【0060】 800°C 、 1torr で成膜したところ成膜速度は $1.2\mu\text{m}/\text{h}$ であった。

【0061】したがって本発明により成膜速度が $1.2\mu\text{m}/\text{h}$ から $15\mu\text{m}/\text{h}$ に向上した。

【0062】

【発明の効果】本発明によればプラズマCVDの特徴である低温で、高速成膜できる。これは従来問題であったプラズマCVDの成膜速度を大幅に改善し、構造材用被覆コーティングにまで適用可能とした。

【図面の簡単な説明】

【図1】熱CVDによる成膜速度の原料ガス濃度依存性を示す図。

【図2】本発明の概念を示す図。

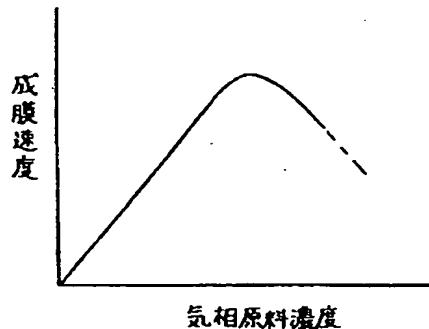
【図3】本発明の適用例を示す説明図。

【図4】プラズマ中の電子温度と中性種の温度の圧力依存性を示す図。

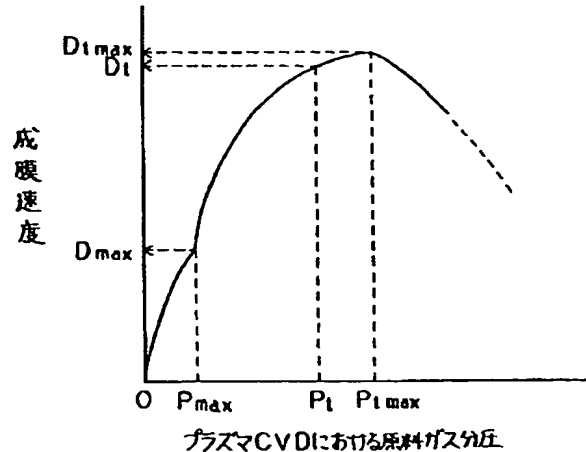
【符号の説明】

- 1 反応管
- 2 プラズマ発生用RFコイル
- 3 基板加熱用RFコイル
- 4 原料ガス供給配管
- 5 不活性ガス供給配管
- 6 ノズル兼予混合部
- 7 基板
- 8 ホルダー

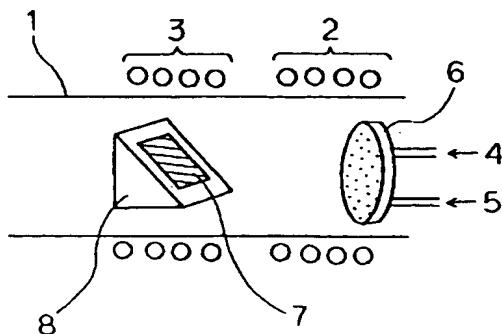
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

